

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-40892
(P2003-40892A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 7 D 487/22

識別記号

F I
C 0 7 D 487/22

テームコード*(参考)
4 C 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-227663(P2001-227663)

(22)出願日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72)発明者 パイディ・イエラ・レディ

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会
社アイシンコスモス研究所内

(72)発明者 モハメド・アブドゥル・ラヒーム

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会
社アイシンコスモス研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

Fターム(参考) 4C050 PA14

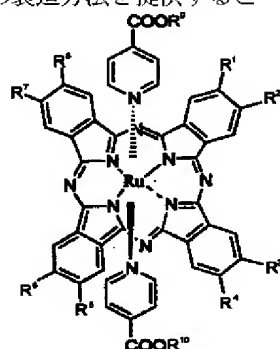
(54)【発明の名称】 ルテニウムフタロシアニン誘導体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】太陽光の幅広い吸収を実現する新規ルテニウムフタロシアニン誘導体およびその製造方法を提供するこ

と。

【解決手段】



... (1)

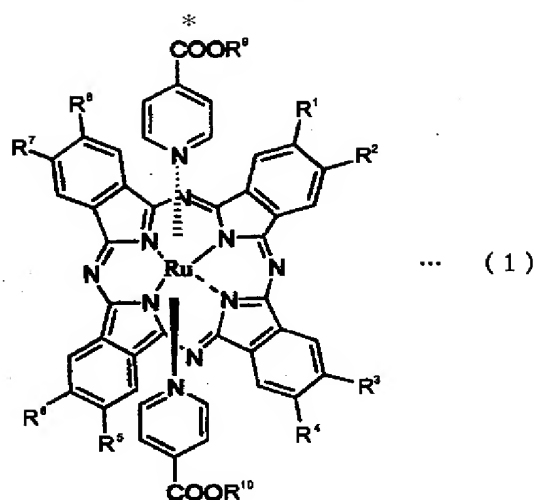
(R¹~R⁸はそれぞれ水素、ハロゲン、メープチル基、
モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及
び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種で、
且つR¹~R⁸のうち少なくとも1つはモルホリノ基、4

ーエトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシ
ピペリジノ基から選択される1種; R⁹及びR¹⁰はそれ
ぞれ水素又はエチル基)で表されるルテニウムフタロシ
アニン誘導体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)；

*【化1】



($R^1 \sim R^8$ はそれぞれ水素、ハロゲン、メープチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種で、且つ $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも1つはモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種； R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素又はエチル基)で表されるルテニウムフタロシアニン誘導体。

【請求項2】 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 のうち一方、 R^3 及び R^4 のうち一方、 R^5 及び R^6 のうち一方並びに R^7 及び R^8 のうち一方は、それぞれモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種であり、

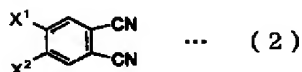
それぞれの他方は、それぞれ水素又はハロゲンである請求項1に記載のルテニウムフタロシアニン誘導体。

【請求項3】 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 のうち一方、 R^3 及び R^4 のうち一方、 R^5 及び R^6 のうち一方並びに R^7 及び R^8 のうち一方は、すべてモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種であり、

それぞれの他方は、それぞれ水素又はハロゲンである請求項1に記載のルテニウムフタロシアニン誘導体。

【請求項4】 一般式(2)；

【化2】



(X^1 及び X^2 は、それぞれ水素、ハロゲン、メープチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種)で表される1種以上のフタロニトリル誘導体であって、該フタロニトリル誘導体のうちの少なくとも1種は前記式(2)中の X^1 及び X^2 の少なくとも一方が、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4

※-カルボキシピペリジノ基から選択される1種であるフタロニトリル誘導体と、
一般式(3)；

【化3】



(X^3 は水素又はエチル基)で表されるイソニコチン酸誘導体と、をルテニウム塩の存在下で反応させることを特徴とするルテニウムフタロシアニン誘導体の製造方法。

【請求項5】 前記式(2)中、 X^1 はモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種であり、 X^2 は水素又はハロゲンである請求項4に記載のルテニウムフタロシアニン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なルテニウムフタロシアニン誘導体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フタロシアニン類は、熱安定性及び化学的安定性が高くその応用範囲は非常に広い。特にフタロシアニン類のルテニウム錯体は、太陽光に対する光エネルギー利用効率に優れる。光エネルギーの利用効率は、広い波長範囲における吸光度の高さ、すなわち、光エネルギーの吸収効率の高さからある程度判断できる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明では、より太陽光の幅広い吸収を実現する新規ルテニウムフタロシアニン誘導体およびその製造方法を提供することを解決すべき課題とする。

【0004】

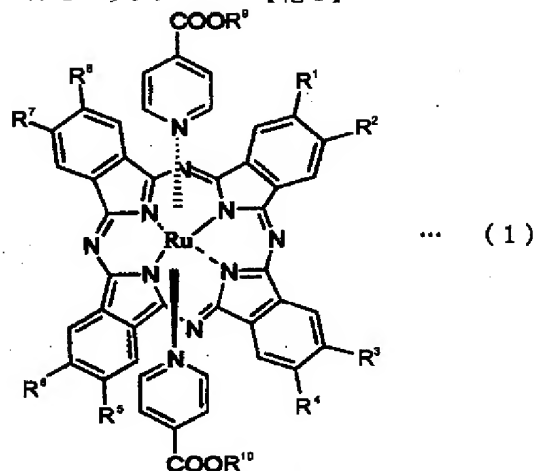
【課題を解決するための手段】上記課題を解決する目的

で本発明者等はルテニウムフタロシアニン誘導体に種々の置換基を導入してその光吸収効率を検討したところ、電子供与性の高い置換基を導入した場合に、光吸収スペクトルが長波長側にシフトすると共に、ブロード化することが判明した。特に、ルテニウムフタロシアニン誘導体にモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ*

*基又は4-カルボキシピペリジノ基を導入することで著しく光吸収スペクトルをブロード化できることを見出し、本発明に想到した。すなわち、本発明のルテニウムフタロシアニン誘導体は、一般式(1)；

【0005】

【化4】



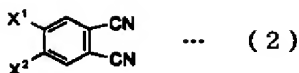
【0006】(R¹~R⁸はそれぞれ水素、ハロゲン、メープチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種で、且つR¹~R⁸のうち少なくとも1つはモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種；R⁹及びR¹⁰はそれぞれ水素又はエチル基)で表されることを特徴とする。

【0007】そして、前記式(1)中、R¹及びR²のうち一方、R³及びR⁴のうち一方、R⁵及びR⁶のうち一方並びにR⁷及びR⁸のうち一方は、それぞれモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種であることが好ましく、さらにこれらは、すべてモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種のみで統一されることがより好ましい。この場合に、それぞれの他方は、それぞれ水素又はハロゲンであることが好ましい。

【0008】さらに、上記課題を解決する本発明のルテニウムフタロシアニン誘導体の製造方法は、一般式(2)；

【0009】

【化5】



【0010】(X¹及びX²は、それぞれ水素、ハロゲン、メープチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種)で表される1種以上のフタロニトリル※50

※誘導体であって、該フタロニトリル誘導体のうちの少なくとも1種は前記式(2)中のX¹及びX²の少なくとも一方が、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種であるフタロニトリル誘導体と、一般式(3)；

【0011】

【化6】



【0012】(X³は水素又はエチル基)で表されるイソニコチン酸誘導体と、をルテニウム塩の存在下で反応させることを特徴とする。

【0013】そして、前記式(2)中、X¹はモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種であり、X²は水素又はハロゲンであることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】式(1)中にR¹~R⁸で表される置換基は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、メープチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種である。ここで、ハロゲンは特に限定されないが、原料化合物の入手性、反応のしやすさ等の観点から、塩素が好ましい。

【0015】ここで挙げた水素、メープチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基は、この順にしたがい後に示す置換基程電子供与性が上昇する。発明者等の検討の結果、電子供与性の高い置換基を導入したルテニウムフタロシアニン誘導体ほど、太陽光に対する光吸収スペクトル

ルがブロードになることが判明しているため、 $R^1 \sim R^8$ で表される置換基は、 α -ブチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基からなる群から選択されることが好ましく、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基からなる群から選択されることがより好ましく、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基からなる群から選択されることがさらに好ましい。

【0016】そして、 $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも1つはモルホリノ基、4-カルボキシピペリジノ又は4-エトキシカルボニルピペリジノ基である。モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種が1つ以上置換基として導入されることで、高性能なルテニウムフタロシアニン誘導体が得られる。

【0017】なお、 α -ブチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基は嵩高いのでフタロシアニン骨格の隣り合う位置に導入することが困難である。したがって、 α -ブチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種を置換基として導入する場合には、その隣接する位置(R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、そして R^7 と R^8)にはそれぞれ水素又はハロゲンを導入することが好ましく、さらにこれらは、すべて水素又はハロゲンのいずれか一方のみで統一されることがより好ましい。ここでハロゲンを導入すると、合成が容易(たとえば、原料の入手性、反応の容易性等)となる利点がある。そして水素を導入すると、分子量を低下させることができ、単位重量当たりの光吸収効率が向上する点で好ましい。

【0018】そして R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素又はエチル基である。なお、 R^9 及び R^{10} としては水素であることが好ましい。 R^9 及び R^{10} をエチル基とした化合物は、特に、 R^9 及び R^{10} が水素である化合物の前駆体として有用である。

【0019】具体的に好ましいルテニウムフタロシアニン誘導体としては、式(1)中、 R^1 及び R^2 のうち一方、 R^3 及び R^4 のうち一方、 R^5 及び R^6 のうち一方並びに R^7 及び R^8 のうち一方が、それぞれモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種である化合物である。より好ましくはすべてモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種のみで統一された化合物である。そして $R^1 \sim R^8$ のうちの残りの置換基が水素又はハロゲンである化合物、より好ましくは $R^1 \sim R^8$ のうちの残りの置換基がすべて水素又はハロゲンの一方で統一された化合物である。

【0020】(ルテニウムフタロシアニン誘導体の製造

方法) 本発明のルテニウムフタロシアニン誘導体の製造方法は、式(1)で表されるルテニウムフタロシアニン誘導体を製造する方法であり、一般式(2)で表されるフタロニトリル誘導体と、一般式(3)で表されるイソニコチン酸誘導体と、をルテニウム塩の存在下で反応させる方法である。

【0021】式(2)に X^1 及び X^2 で表される置換基は、それぞれ水素、ハロゲン、 α -ブチル基、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種である。ここで、ハロゲンは、化合物の入手性、反応のしやすさ等の観点から、塩素が好ましい。

【0022】そして、 X^1 及び X^2 の選択は、製造するルテニウムフタロシアニン誘導体の化学構造により決定できる。すなわち、式(1)中の $R^1 \sim R^8$ には、 X^1 及び X^2 に導入した置換基が導入されるのであり、 X^1 及び X^2 に導入する置換基は、すべて同じである必要はなく、式(2)で表したフタロニトリル誘導体は複数種類の化合物の混合物であってもよい。そして、製造されるルテニウムフタロシアニン誘導体には、モルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種を少なくとも1つもつことから、原料であるフタロニトリル誘導体にも X^1 及び X^2 のいずれかにモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種をもつ化合物を含む。さらに、 X^1 をモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種として、 X^2 を水素又はハロゲンとした単一種類のフタロニトリル誘導体を原料に用いることで、好ましいルテニウムフタロシアニン誘導体として説明した、式(1)中、 R^1 及び R^2 のうち一方、 R^3 及び R^4 のうち一方、 R^5 及び R^6 のうち一方並びに R^7 及び R^8 のうち一方がそれぞれモルホリノ基、4-エトキシカルボニルピペリジノ基及び4-カルボキシピペリジノ基から選択される1種であり、 $R^1 \sim R^8$ のうちの残りの置換基が水素又はハロゲンである化合物が製造できる。さらに、式(2)で表した化合物を1種類の化合物とすると、ほぼ単一構造のルテニウムフタロシアニン誘導体が製造できる。

【0023】なお、式(1)中の隣接する位置の置換基である R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、そして R^7 と R^8 のそれぞれの組は、式(2)で表されるフタロニトリル誘導体の同一の分子から供給されるので、隣接する位置の置換基の組み合わせは、 X^1 及び X^2 のそれぞれに導入した置換基の種類により制御可能である。それに対して、前述の隣接する位置の置換基の組が4つ組み合わせられて式(1)のルテニウムフタロシアニン誘導体が形成されることから、その組み合わせの位置は本製造方法の反応では一義的に規定できない場合があるので、製造されたルテニウムフタロシアニン誘導体を適正な方法(溶

媒抽出、クロマトグラフィー等)により分離することで目的の化学構造をもつルテニウムフタロシアニン誘導体を得ることができる。

【0024】式(2)で表されるフタロニトリル誘導体は、常法に従い製造できる。たとえば、4-ニトロフタロニトリルや、4,5-ジクロロフタロニトリルと、X¹やX²に導入したい置換基に水素を付加した化合物(たとえば、X¹にモルホリノ基を導入したい場合には、モルホリン)をアセトニトリル中でトリエチルアミン(以下、「TEA」と称す)の存在下60~100℃程度で(4,5-ジクロロフタロニトリルを原料とした場合)、若しくはN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)中で炭酸ナトリウムの存在下30~100℃程度で(4-ニトロフタロニトリルを原料とした場合)反応させて製造できる。

【0025】式(3)中のX³は水素又はエチル基、すなわちイソニコチン酸又はイソニコチン酸エチルであり、この選択も目的とするルテニウムフタロシアニン誘導体の化学構造式に応じて選択される。具体的には式(1)中のR⁹及びR¹⁰により選択される。なお、反応当初にはX³にエチル基を導入しておき、式(1)中のR⁹及びR¹⁰がエチル基であるルテニウムフタロシアニン誘導体を得た後に、加水分解を行い、R⁹及びR¹⁰が水素であるルテニウムフタロシアニン誘導体を得ることもできる。

【0026】ルテニウム塩は特に限定されない。たとえば、RuCl₃、RuF₃等が例示できる。そして、ルテニウムは3価であることが好ましい。

【0027】これらのフタロニトリル誘導体、イソニコチン酸誘導体及びルテニウム塩を適正な溶媒中で加熱することで目的とするルテニウムフタロシアニン誘導体を得られる。溶媒としては、2-エトキシエタノール、メトキシエタノール、クロロナフタレン、ペンタノール、1,2-ジクロロベンゼン、DMF、DMSO等の高沸点である溶媒が使用できる。なお、式(3)で表されるイソニコチン酸誘導体としてイソニコチン酸エチルを用いる場合にはイソニコチン酸エチルを過剰量用い、溶媒として使用することも可能である。

【0028】本反応は円滑に進行させるために、加熱下で行うことが好ましい。たとえば、130~300℃程度、好ましくは230~250℃程度である。さらにジアザビシクロウンデンセン(以下、「DBU」と称す)、キノリン、(NH₄)₂MoO₄等の触媒を使用することが好ましい。

【0029】製造されたルテニウムフタロシアニン誘導体は、常法により精製することで目的の化合物が得られる。たとえば、溶媒による選択抽出、クロマトグラフィー等である。

【0030】

【実施例】以下に本発明のルテニウムフタロシアニン誘導体およびその製造方法について例を挙げて説明する。なお、本発明のルテニウムフタロシアニン誘導体及びその製造方法は以下の例示によってその化学構造式を限定されるものでないことはいうまでもない。

【0031】(参考例)

・4-モルホリノフタロニトリルの合成

4-ニトロフタロニトリル1.97g、10mmolと、モルホリン3.9g、45mmolと、炭酸ナトリウム3.18g、30mmolとの混合物をDMF50mL中で攪拌しながら100℃に保った。得られた生成物を減圧濃縮し、残さを酢酸エチル：ヘキサン(=体積比で3：7)の溶離液を用い、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。収率は65%であった。

【0032】・4-(4-カルボキシピペリジノ)-フタロニトリルの合成

4-ニトロフタロニトリル1.97g、10mmolと、4-カルボキシピペリジン7g、45mmolと、炭酸ナトリウム6.3g、60mmolとの混合物をDMF60mL中で攪拌しながら60~100℃に保った。得られた生成物を減圧濃縮し、残さを酢酸エチル：ヘキサン(=体積比で55：45)の溶離液を用い、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。収率は55%であった。

【0033】・4-(4-エトキシカルボニルピペリジノ)-フタロニトリルの合成

4-ニトロフタロニトリル1.97g、10mmolと、4-エトキシカルボニルピペリジン7g、45mmolと、炭酸ナトリウム3.2g、30mmolとの混合物をDMF60mL中で攪拌しながら80℃に保った。得られた生成物を減圧濃縮し、残さを酢酸エチル：ヘキサン(=体積比で55：45)の溶離液を用い、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。収率は50%であった。

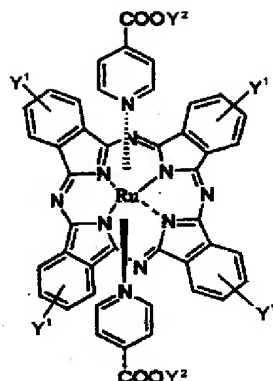
【0034】・4-モルホリノ-5-クロロ-フタロニトリルの合成

4,5-ジクロロフタロニトリル1.97g、10mmolと、モルホリン1.3g、15mmolと、TEA1.5g、15mmolとの混合物をアセトニトリル20mL中で6~8時間還流させた。得られた生成物を減圧濃縮し、残さを酢酸エチル：ヘキサン(=体積比で25：75)の溶離液を用い、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。収率は80%であった。

【0035】(合成例)下式(4)及び表1で表された化学構造をもつ試料1~試料10を合成した。

【0036】



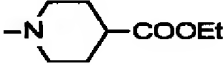
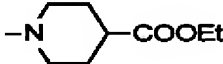
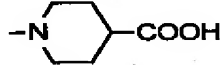
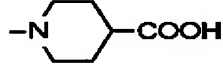
【化7】



... (4)

【0037】

* * 【表1】

試料番号	Y¹	Y²
1	-H	-H
2	-H	-CH₂CH₃
3	-C(CH₃)₃	-H
4	-C(CH₃)₃	-CH₂CH₃
5		-H
6		-CH₂CH₃
7		-H
8		-CH₂CH₃
9		-H
10		-CH₂CH₃

【0038】・試料1の合成

RuCl₃・3H₂Oを200mg、1.0mmolと、フタロニトリルを1g、8mmolと、イソニコチン酸を370mg、3mmolとを1.5mLのDBU及び30mLの2-エトキシエタノールの混合物中で、4時間還流した。その後、過剰量のエトキシエタノールを蒸発除去し、その残さを20%硫酸を用いて摩砕した。析出した沈殿をメンブランフィルターで別後、乾燥させた。さらに、種々の溶媒でソックスレー抽出器を用いて抽出を行い、精製された合成物がエーテル抽出物として得られた。収率は、45%であった。

【0039】・試料2の合成

RuCl₃・3H₂Oを1.0g、5.0mmolと、フタロニトリルを2.4g、19mmolと、イソニコチン酸エチルを5mL中で、4時間還流した。その後、過剰量のイソニコチン酸エチルを蒸発除去し、その残さを20%硫酸を用いて摩砕した。析出した沈殿をメンブラン※50

※ンフィルターで別後、乾燥させた。さらに、酢酸エチル：ヘキサン（=体積比で1：4）の溶離液を用いたアルミナカラムを用いて精製した。収率は、60%であった。

【0040】・試料3の合成

フタロニトリルに代えて、4-tert-ブチルフタロニトリルを用いた以外は、前述の試料1の合成方法と同様の方法で行った。収率は、55%であった。

【0041】・試料4の合成

フタロニトリルに代えて、4-tert-ブチルフタロニトリルを用いた以外は、前述の試料2の合成方法と同様の方法で行った。収率は、75%であった。

【0042】・試料5の合成

フタロニトリルに代えて、4-モルホリノフタロニトリルを用いた以外は、前述の試料1の合成方法と同様の方法で行った。収率は、37%であった。

【0043】・試料6の合成

フタロニトリルに代えて、4-モルホリノフタロニトリルを用いた以外は、前述の試料2の合成方法と同様の方法で行った。収率は、45%であった。

【0044】・試料7の合成

フタロニトリルに代えて、4-(4-エトキシカルボニルピペリジノ)-フタロニトリルを用いた以外は、前述の試料1の合成方法と同様の方法で行った。収率は、38%であった。

【0045】・試料8の合成

フタロニトリルに代えて、4-(4-エトキシカルボニルピペリジノ)-フタロニトリルを用いた以外は、前述の試料2の合成方法と同様の方法で行った。収率は、45%であった。

【0046】・試料9の合成

フタロニトリルに代えて、4-(4-カルボキシピペリジノ)-フタロニトリルを用いた以外は、前述の試料1の合成方法と同様の方法で行った。収率は、30%であった。

【0047】・試料10の合成

フタロニトリルに代えて、4-(4-カルボキシピペリジノ)-フタロニトリルを用いた以外は、前述の試料2の合成方法と同様の方法で行った。収率は、35%であった。

【0048】・その他、試料の合成

フタロニトリルに代えて、4-モルホリノ-5-クロロ-フタロニトリルを用いた以外は、前述の試料1の合成方法と同様の方法で行った。収率は、55%であった。

この結果から、前記式(2)中の X^1 及び X^2 の双方に置換基が導入されていても本製造方法が適用できることが分かる。

【0049】(光吸収効率の測定) 光吸収効率を測定するために、試料1、3、5、7、9について、可視光領域(450~900nm)における吸光度を測定した。測定はDMF中に $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の濃度で溶解させて行った。

【0050】測定した吸光スペクトルを図1に示す。試料番号が大きくなるにつれてスペクトルがよりブロードになり、幅広い波長範囲で効率的に光を吸収できることが分かった。特に本発明のルテニウムフタロシアニン誘導体である試料3、5、7、9は、試料1、3の吸光スペクトルのように、特定領域の吸光度が高いばかりでなく、450~900nmの広い波長範囲において満遍なく高い吸光度を有している。したがって、光エネルギーを効率的に電気に変換できる光電変換素子等への応用が期待できる。

【0051】

【発明の効果】以上、本発明のルテニウムフタロシアニン誘導体及びその製造方法によれば、より太陽光に対する吸収効率を高めた新規ルテニウムフタロシアニン誘導体およびその製造方法を提供することができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における各試料の吸光スペクトルである。

【図1】

